

文章编号: 1003-9015(2015)04-0859-07

Mo 掺杂对柴油机氧化催化剂 Pt/Ce-Zr 的助催化作用

黄海凤¹, 顾蕾¹, 漆仲华¹, 卢晗锋²

(1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江工业大学 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用浸渍法制备了一系列 Mo 改性的 Pt/Ce-Zr 柴油机氧化催化剂(DOC 催化剂), 考察其催化氧化柴油机模拟尾气时的活性和抗硫性。结果表明, 掺杂适量的 Mo 以后, 催化剂的活性和抗硫性均得到较大提升。随着 Mo 负载量的增加, 催化剂表面氧的还原温度的变化规律呈先减后增的趋势, 当 Mo 的负载量为 3%(wt)时, 催化剂表面氧的还原温度最小, 可降至 200 左右。此外, 在考察负载量对催化活性的影响时发现, 在 220°C 时 3%(wt) Mo 掺杂量的催化剂对 CO 和 C₃H₆ 的转化率达到 95%以上。

关键词: DOC 催化剂; Mo 掺杂; 低温活性; 抗硫性

中图分类号: X511

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2015.04.013

Cocatalytic Effects of Molybdenum Doping on Pt/Ce-Zr Diesel Oxidation Catalysts

HUANG Hai-feng¹, GU Lei¹, QI Zhong-hua¹, LU Han-feng²

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology,

Hangzhou 310014, China; 2. Institute of Catalytic Reaction Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A series of Pt-Mo/Ce-Zr diesel oxidation catalysts was prepared using an impregnation method. Catalytic activity and sulfur resistance of Pt-Mo/Ce-Zr were investigated with simulated diesel exhausts. Results show that the catalytic performance and sulfur resistance of the catalysts are improved by loading molybdenum. Hydrogen consumption increases with the increase of molybdenum dosage, while the reduction temperature of the surface oxygen on catalysts decreases first and increases afterwards. This temperature reached minimum (200 °C) when molybdenum loading was 3%. In addition, conversion rates of over 95% for C₃H₆ and CO can be achieved at 220 °C.

Key words: diesel oxidation catalyst; Mo-doped; low-temperature catalytic activity; sulfur resistance

1 前言

近年来, 燃油经济性较好的柴油车日益受到重视, 但是接踵而至的环境污染问题也越来越严重^[1,2]。随着汽车污染管理规定的日趋严格, 尾气催化转换器用于减少尾气排放在全球已很普遍^[3-5]。常用的尾气后处理系统有颗粒捕获器(DPF)、氧化型催化转换器(DOC)以及 NO_x 选择还原系统(SCR), 三者在处理柴油车尾气时常联合起来使用^[6,7]。其中, DOC 以较好的尾气氧化效率而受到欢迎, 它可以将 CO 和 HC 氧化物氧化成无害的 CO₂ 和 H₂O^[8,9]; 将 NO 氧化成 NO₂, 为后续的 SCR 反应提供条件^[10,11]。然而, 柴油机排气温度较低(一般为 150~400 °C), 特别是在冷启动阶段, 排气温度能降低到 100 °C 左右。此外, 柴油机尾气中硫含量较高^[12], 因此对贵金属 DOC 催化剂的低温催化活性和抗硫性提出了更高的要求^[13]。为了改进催化剂的性能, 许多文献通过研究双金属催化剂来提高单 Pt 催化剂催化性能。Beck 等^[14]研究硫对

收稿日期: 2014-04-29; 修订日期: 2014-11-05。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21107096); 浙江省重大科技专项(2013C03021)。

作者简介: 黄海凤(1954-), 女, 浙江诸暨人, 浙江工业大学教授, 学士。通讯联系人: 卢晗峰, E-mail: hhf66@zjut.edu.cn

Pt 基三效催化剂的影响时发现, Pt-Rh 双金属催化剂比单 Pt 催化剂具有更高的 C_3H_6 低温活性, 且 SO_2 对催化活性的影响在一定条件下可完全恢复; Morlang A 等^[15]研究发现 Pt-Pd 协同可以显著降低 CO、HC 的起燃温度。Liu 等^[16]制备了三维大孔的 Pt-Au/CeO₂ 催化剂, 发现 Pt-Au 合金的形成及其与载体 CeO₂ 的相互作用是提高 CO 催化活性的主要原因。然而, 由于贵金属储量有限, 价格昂贵, 大规模工业化生产会造成催化剂成本的增加。因此, 通过向 Pt 基催化剂中掺杂非贵金属成为一个可能的选择。Wu 等^[17]向 Pt/Al₂O₃ 中添加 WO_x 形成的 Pt/WO_x/Al₂O₃ 催化剂较单独的 Pt/Al₂O₃ 具有更好的 C_3H_8 催化氧化性能。Lim 等^[3]通过向柴油机氧化催化剂 Pt 中掺杂 Fe 来改善催化剂的性能, 发现掺杂 Fe 以后可显著提高催化剂抗硫性; Zheng 等^[18]通过向 DOC 催化剂 Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂ 中添加 Ni 来考察其对 C_3H_8 的氧化性能时发现, Ni 与贵金属 Pt 具有强的相互作用, 可以提高催化剂的活性, 且能部分改善催化剂的抗硫性。

过渡金属 Mo 在我国的金属储量中占据较高比例, 在工业催化中, Mo 也常作为催化助剂使用, 尤其是关于 Mo 的抗 SO_2 毒化的能力被较多地研究。Flouty R 等^[19]开展了关于 Mo/Ce 催化剂催化燃烧碳烟微粒及完全氧化丙烯的性能的研究, 结果表明随着 Mo 负载量的增加, 催化剂的抗硫性能逐渐提高, 这是由于 Mo 的存在阻碍了 SO_2 与载体的结合, 从而抑制了其对催化剂的毒害作用。Sánchez V 等^[20]将不同含量的 Mo 负载于铈锆固溶体上, 研究该催化剂对多环芳香烃的催化性能及其抗硫性, 发现添加 Mo 以后具有较好的芳香烃的催化转化效果, 且当 Mo 在载体铈锆表面呈单层负载时可增加载体的储氧能力。Gutiérrez O Y 等^[21]也发现将 Mo 负载在铈载体上制得的催化剂对噻吩的加氢脱硫效果显著。王敏炜^[22]将少量的 Mo-La 作为催化助剂加入到金属镍催化剂中, 使得催化剂的甲烷化能力得到较高的提升, 同时由于 Mo 的加入使得镍催化剂的抗硫性明显增强。柴油尾气中的硫含量较之汽油车高很多, 因此, Mo 也被用做尾气处理的抗硫助剂, 但是将其作为活性组分与贵金属同时作用的报道较少。此外, 钼氧化物也具有一定的供氧功能, 因此本文通过将 Mo 与 Pt 结合起来, 考察其在处理模拟尾气处理成分时的作用, 以期获得高性能和低成本催化剂。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

首先通过草酸共沉淀法制备了铈锆比为 4:1 的载体, 采用的前驱体分别为 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Zr(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$, 草酸的摩尔量为金属摩尔总量的两倍, 制备好的载体先老化 2~3 h, 抽去上清液, 洗涤, 过滤, 将得到的沉淀物置于 110 的烘箱干燥, 之后置于马弗炉内焙烧, 600 焙烧 3 h, 得到的载体标记为 Ce-Zr。催化剂负载: 称取 1 g 载体, 放入圆底烧瓶中, 分别按指定负载量添加活性组分 Pt 和 Mo, 它们的前驱体分别为 H_2PtCl_6 和 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 然后添加适量的去离子水, 在 70 水浴中旋转蒸发, 转速约为 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 待溶液蒸干后将催化剂取出, 之后于 600 焙烧 3 h, 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 最后得到的催化剂标记为 xPt-yMo/Ce-Zr, 其中, x、y 分别代表 Pt 和 Mo 的质量百分比。

2.2 活性测试

活性测试在连续流固定床反应器中进行。以钢瓶气模拟柴油机尾气组成, 具体组分为 CO 1‰、NO 0.5‰、 C_3H_6 0.5‰、 O_2 10%、 N_2 为平衡气, 总气流量 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。催化剂(0.7 g)与石英砂(14 g)均匀混合, 装入石英固定床反应管, 并连接程序升温装置。反应前通入 N_2 对催化剂进行预处理, 并通模拟尾气进行平衡。反应时调节反应管温度从 120 升至 330, 升温区间 30, 同一温度下停留 30 min。保持上述实验条件不变, 持续通入 0.2‰的 SO_2 反应气, 可对所有样品进行抗硫性测试。反应气体通入气体池(光程长 10 m), 通过傅立叶红外光谱仪(VERTEX 70)进行连续测定。光谱的扫描时间为 32 scans, 分辨率为 2.5 cm^{-1} 。 CO 、 C_3H_6 的转化率通过公式(1)求得:

$$X = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (1)$$

式中: C_{in} : 初始浓度; C_{out} : 某温度下的即时浓度。

2.3 催化剂表征

催化剂的晶相结构采用荷兰 PANalytical(帕纳科)公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)分析。X 射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154056$ nm),电压 40 kV,电流 30 mA。BET 表征采用 Micromeritics ASAP 2010C 型吸附仪测定,样品测定前经 200 °C 脱气处理 4 h。考察催化剂表面的官能团时采用 KBr 压片后经傅里叶红外光谱仪进行测试(VERTEX70),扫描波长 400~4000 cm^{-1} ,扫描频率 32 s。 H_2 -TPR 实验在衢州泛泰生产的 FINESORB-3010E 型化学吸附仪上进行。催化剂装量为 0.2 g,首先在 Ar 气氛下 200 °C 预处理 1 h,冷却至 60 °C,然后通入 5% H_2 /Ar 的还原气,催化剂在 60 °C 下吹扫 60 min,再以 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 900 °C,最后通过 Ar 气吹扫降温,其中载气流速均为 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 H_2 的消耗量由热导检测器(TCD)检测,TCD 池温度为 60 °C,TCD 电流为 60 mA。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的织构性能与结构

图 1 为不同 Mo 负载量催化剂的 XRD 晶相衍射谱图,由图可知,所有催化剂均能检测到 CeO_2 的特征峰。当 Mo 的掺杂量为 10%(wt)时,检测到了微小的 MoO_3 的衍射峰,推测可能是由于 Mo 的负载量超过其单层负载量的分散阈值,过多的钼氧化物种则会在钨钨载体表面发生聚集^[20]。在所有 XRD 图谱中均未检测到贵金属活性组分 Pt 的晶相衍射峰,可能是 Pt 在载体表面呈高度分散状态,也可能是 Pt 的负载量过少,低于 X 射线衍射仪的检测限^[23]。从表 1 可知,相比于纯的 CeO_2 (纯 CeO_2 的晶胞参数为 0.5403,晶粒尺寸为 17),各催化剂的晶格常数均没有明显变化,说明 Pt、Mo 未进入 CeO_2 晶格内,可能主要以氧化物无定型或微晶形式均匀分布在钨钨载体的表面。各个催化剂的 BET 比表面随着金属总负载量的增加而降低,这是因为金属量越多,单位载体上分布的金属量越多,载体表面的聚集现象就越严重,从而导致催化剂比表面的下降^[24]。表 1 还列举了不同催化剂的耗氢量,耗氢量的大小与催化剂的催化氧化性能密切相关。

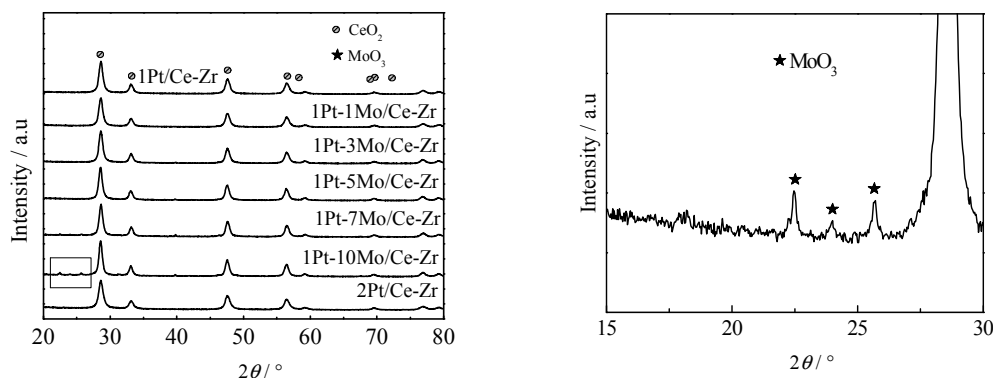


图 1 不同 Mo 负载量催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Pt-Mo/Ce-Zr catalysts with different molybdenum loadings

表 1 催化剂的比表面积、耗氢量及其他特性

Table 1 Surface area, hydrogen consumption (TPR) and related properties of the catalysts

Samples	$2\theta / ^\circ$	Lattice constant / nm	Crystallite size/ nm	BET surface / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	H_2 consumption / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
1Pt/Ce-Zr	28.6279	0.5386	17.3	32.0	470
1Pt-1Mo/Ce-Zr	28.6204	0.5378	17.1	31.6	890
1Pt-3Mo/Ce-Zr	28.4653	0.5417	16.1	29.9	2940
1Pt-5Mo/Ce-Zr	28.5452	0.5415	16.5	23.7	3570
1Pt-7Mo/Ce-Zr	28.5130	0.5428	16.9	15.7	4600
1Pt-10Mo/Ce-Zr	28.5024	0.5415	17.5	14.3	7480
2Pt/Ce-Zr	28.5145	0.5428	17.4	22.5	/

3.2 催化剂的活性研究

图 2a 显示了在不含 SO_2 的情况下,不同的 Pt-Mo 负载量对模拟柴油车尾气中 CO 的转化率的差异图。

在整个测试温度区间内,所有催化剂在 180 之前都未达到起燃状态,随着温度的升高,CO 的转化率逐渐上升。1Pt/Ce-Zr 催化氧化 CO 的 T_{50} (起燃温度,转化率达到 50%的温度)和 T_{90} (完全转化温度,转化率达到 90%的温度)分别为 220 和 270 ,当负载一定量的 Mo 以后,CO 的起燃温度开始降低,当 Mo 的负载量达到 3%(wt)以后,起燃温度降到最低,约为 195 。然而,随着 Mo 的负载量进一步增加时(5%(wt)、7%(wt)),CO 的转化率并没有明显下降,这是由于负载在铂钨载体表面的 Mo 在铂钨表面呈单层负载时,可以增强铂钨载体的储氧能力,钼氧化物在 CO 的氧化反应中也起到了供氧作用。但是,当 Mo 的负载量达到 10%(wt)以后,即钼的负载量超过单层负载量的阈值时,铂钨表面过多的钼氧化物则会覆盖催化剂的活性位点,导致催化剂活性反而下降^[20]。图 2b 为在相同条件下,不同催化剂对 C_3H_6 的转化率随温度变化的曲线图,其变化规律与 CO 的氧化规律一致。且 Mo 的负载量增加对 C_3H_6 的转化率的影响比其对 CO 转化率的影响更为明显,当 Mo 的负载量增加到 10%以后, C_3H_6 的转化率曲线明显下降,这是因为钼氧化物覆盖了 Pt 的活性点位,而 Pt 是活化 HC 的媒介,对氧化反应至关重要^[25]。图 2c 为不同 Mo 负载量情况下,NO 转化率随温度变化的曲线图,NO 转化率的变化规律与 C_3H_6 和 CO 的略有不同,NO 的起燃温度低于 C_3H_6 和 CO,且在 240 之前转化缓慢。有研究表明^[26],NO 在与 C_3H_6 和 CO 等同时参与反应时,其转化温度明显高于后两者,需 300~400 才能完全转化。NO 的转化率由两部分组成:与 O_2 的自反应^[27]及催化氧化反应。在低温阶段,气相中 NO 与 O_2 存在的自反应属放热反应,随着温度升高,NO 转化率逐渐下降;而 NO 的催化氧化过程,随着温度升高,催化剂对 NO 的转化率增加。两者共同作用下,使得 NO 的转化率在低温阶段上升缓慢。随着温度进一步升高,催化氧化作用逐渐占主导地位,NO 的转化率明显提高。更重要的是,从三种物质的转化率图中可知,Pt 的负载量为 1%(wt)的催化剂加入适量的 Mo 以后,在低温区间(270 之前)其催化氧化 C_3H_6 和 CO 等的效果优于负载量为 2%(wt)的单 Pt 催化剂,这从另一种角度降低了催化剂的生产成本。

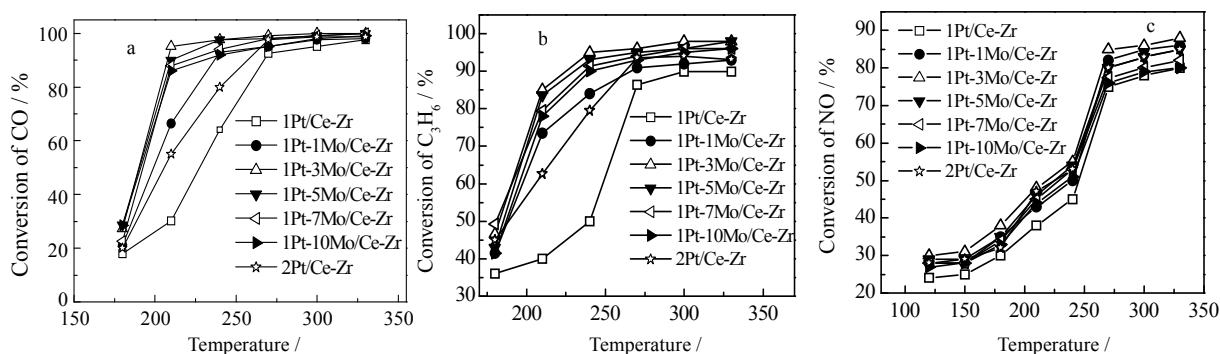


图 2 在无 SO_2 存在的模拟柴油车尾气的条件下 Pt-Mo/Ce-Zr 催化剂对 C_3H_6 、CO 和 NO 的转化率

Fig.2 Conversion rates of C_3H_6 , CO and NO from a stream of simulated diesel exhaust without SO_2 catalyzed with Pt-Mo/Ce-Zr

图 3 为不同 Mo 负载量的 Pt-Mo/Ce-Zr 催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图可见,1Pt/Ce-Zr 样品在 230 左右有个尖锐的还原峰,它归属于催化剂表面氧的还原^[28]。随着 Mo 的负载量增加,表面氧的还原温度呈先减小后增加的趋势,这是因为在钼负载量低时,Pt 和 Mo 的相互作用使得载体表面的电子迁移运动加剧,使得还原温度向低温方向移动,但是 Mo 的含量过多时则会阻碍这种相互作用,使得电子迁移运动减弱,因而还原温度又会往高温方向偏移^[29]。但是,各催化剂耗氢量的变化规律与表面氧还原温度的变化规律不一致,从表 1 可知,随着 Mo 含量的增加,耗氢量呈不断增加的趋势,这是因为分布在载体表面的钼氧化物具有供氧功能,使得表面还原氧的含量增多,引起催化剂的耗氢量增加^[30],这也是钼负载量高(Mo 负载量大于 3%(wt))时催化剂活性并未下降的原因。

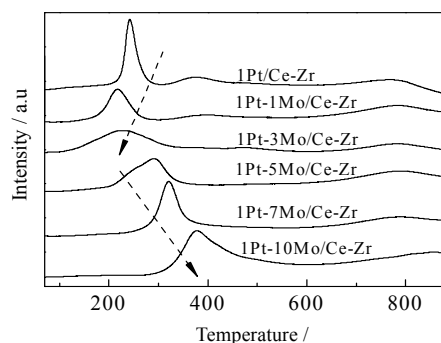


图 3 不同 Mo 负载量的 Pt/Ce-Zr 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

Fig.3 H_2 -TPR profiles of the Pt-Mo/Ce-Zr catalysts with different molybdenum loadings

3.3 催化剂的抗硫性研究

图 4 为在 0.2% SO_2 存在的情况, 不同 Pt-Mo 负载量的催化剂对模拟尾气中 CO、 C_3H_6 和 NO 的转化率曲线图。CO、 C_3H_6 受 SO_2 毒害作用明显, 而 NO 的转化率受 SO_2 的影响较小。由图可知, 1Pt/Ce-Zr 催化剂在 SO_2 存在的情况下, 对 CO 和 C_3H_6 的完全转化温度(T_{90})需达到 300 左右, 且起燃温度(T_{50})均

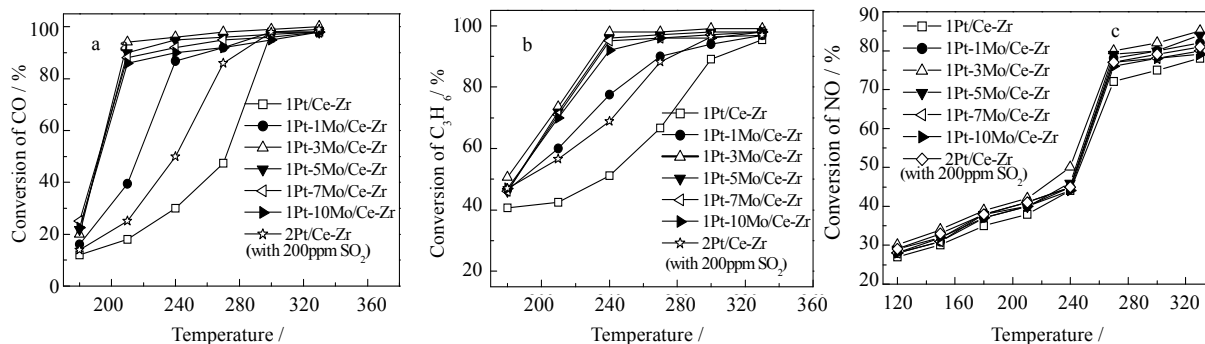


图 4 在 0.2% SO_2 存在的模拟柴油车尾气的条件下 Pt-Mo /Ce-Zr 催化剂对 C_3H_6 、CO 和 NO 的转化率图

Fig.4 Conversion of C_3H_6 , CO and NO from a stream of simulated diesel exhaust with 0.2% SO_2 catalyzed with Pt-Mo / Ce-Zr

在 240 之上, 与无 SO_2 存在的条件相比, 两者的 T_{50} 和 T_{90} 都明显往高温方向移动, 说明 SO_2 对 1Pt/Ce-Zr 催化剂具有较大的毒害作用。但是, 随着 Mo 负载量的增加, SO_2 对催化剂的毒害作用得到明显地抑制, CO 和 C_3H_6 的转化率曲线在通入 SO_2 前后并没有明显变化, 说明 Mo 的加入能抑制 SO_2 对催化剂的毒化作用。图 4 中催化剂硫中毒主要是因为尾气中的 SO_2 氧化成 SO_3 继而与载体结合生成硫酸盐, 覆盖了催化剂的活性点位, 使催化剂失活^[31]。然而, 当加入 Mo 以后可以抑制 SO_2 在载体上的吸附, 减少硫酸盐的生成。图 5 为通入 SO_2 反应前后 1Pt/Ce-Zr、1Pt-3Mo/Ce-Zr 两催化剂样品的红外光谱图。从图中可以看出, 1Pt/Ce-Zr 催化剂反应后于 1200 波数处出现了明显的尖峰, 该出峰位归属于硫酸盐的出峰。说明 1Pt/Ce-Zr 催化剂反应后表面生成了大量硫酸盐, 这也是催化剂活性下降的原因。但是加入 3%(wt) Mo 的催化剂在反应后, 表面只检测到较少的硫酸盐生成, 进一步说明 Mo 加入以后阻碍了对催化反应有害的硫酸盐的生成, 从而提高了催化剂的抗硫性能。

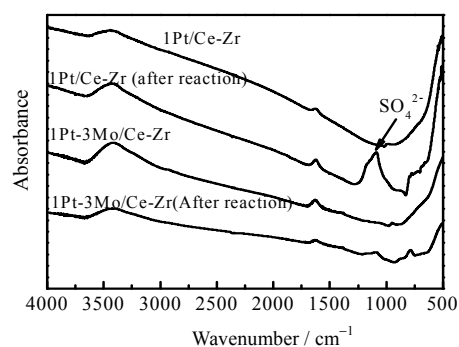


图 5 不同催化剂反应前后的红外压片图

Fig.5 FT-IR spectra of 1Pt/Ce-Zr and 1Pt-3Mo/Ce-Zr before and after reaction

4 结 论

通过浸渍法制备了一系列 Pt-Mo/Ce-Zr 催化剂, 并考察了其催化氧化模拟柴油车尾气的催化性能。掺杂 Mo 之后没有破坏铈锆载体的晶型结构, 能有效降低催化剂的起燃温度, 提高催化剂的活性。当负载 3%(wt)的 Mo 时, 催化剂表面氧的还原温度可以降低到 200 左右, 该催化剂对 CO 和 C_3H_6 的转化率可以达到 95%以上, C_3H_6 和 CO 的起燃温度都降到 195 左右。此外, 负载 Mo 的催化剂在反应以后生成的硫酸盐量明显减少, Mo 的加入能抑制 SO_2 氧化生成硫酸盐, 提高了催化剂的抗硫性能。Pt 负载量 1%(wt)的催化剂加入适量 Mo 以后其催化氧化性能优于 Pt 负载量为 2%(wt)的催化剂, 从另一种角度减低了催化剂的生产成本。

符号说明:

C_{in} — 物质进口浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

C_{out} — 物质某温度下的浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

T_{50} — 转化率为 50%时的温度,

T_{90} — 转化率为 90%时的温度,

参考文献：

- [1] Zheng Y, Xiao Y, Cai G, *et al.* Effect of barium sulfate on sulfur resistance of Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂ catalyst [J]. **Catalysis Communications**, 2012, 27: 189-192.
- [2] Wiebenga M H, Kim C H, Schmiege S J, *et al.* Deactivation mechanisms of Pt/Pd-based diesel oxidation catalysts [J]. **Catalysis Today**, 2012, 184(1): 197-204.
- [3] Kim Y S, Lim S J, Kim Y H., *et al.* The role of doped Fe on the activity of alumina-supported Pt and Pd diesel exhaust catalysts [J]. **Research on Chemical Intermediates**, 2012, 38(3-5): 947-955.
- [4] WANG Guang-jian (王广建), ZHANG Jian-kang (张健康), YANG Zhi-jian (杨志坚), *et al.* Preparation of activated carbon loaded copper adsorbent for removal of Thiophene (活性炭负载铜吸附剂的制备与脱除噻吩的研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ (高校化学工程学报)**, 2014, 28(1): 165-170.
- [5] Christensen H, Rak Z S. A novel diesel particulate converter [J]. **Catalysis Today**, 2002, 75(1-4): 451-457.
- [6] Zhou JF, Zhao M, Peng N, *et al.* Performance effect of Pt/MO_x-SiO₂ (M=Ce, Zr, Al) catalysts for CO and C₃H₈ oxidation [J]. **Acta Phys Chim**, 2012, 28(6): 1448-1454.
- [7] CHEN Wan-miao (陈万苗), LIU Qing-hang (刘庆航), YANG Chang-tao (杨昌涛), *et al.* Catalytic oxidation of slip ammonia in flue gas over modified SCR catalyst (改性 SCR 催化剂对逃逸氨的催化分解作用) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ (高校化学工程学报)**, 2013, 27(6): 1058-1063.
- [8] Kamiuchi N, Haneda M, Ozawa M. CO oxidation over Pt/Ce-Zr oxide catalysts with low content of platinum and cerium components [J]. **Catalysis Today**, 2013, 201: 79-84.
- [9] Oh H, Pieta I S, Luo J, *et al.* Reaction kinetics of C₃H₆ oxidation for various reaction pathways over diesel oxidation catalysts [J]. **Topics in Catalysis**, 2013, 56(18-20): 1916-1921.
- [10] Tronconi E, Nova I, Ciardelli C, *et al.* Redox features in the catalytic mechanism of the "standard" and "fast" NH₃-SCR of NO_x over a V-based catalyst investigated by dynamic methods [J]. **Journal of Catalysis**, 2007, 245(1): 1-10.
- [11] Colombo M, Nova I, Tronconi E. Detailed kinetic modeling of the NH₃-NO/NO₂ SCR reactions over a commercial Cu-zeolite catalyst for Diesel exhausts after treatment [J]. **Catalysis Today**, 2012, 197(1): 243-255.
- [12] YANG Dong-xia (杨冬霞), CAO Qiu-e (曹秋娥), ZHAO Yun-kun (赵云昆), *et al.* Experimental study of Pt catalyst for diesel exhaust purifying (柴油车尾气净化铂催化剂的试验研究) [J]. **Journal of Rare Metals (稀有金属)**, 2005, 29(4): 485-489.
- [13] Kolli T, Kanerva T, Huuhtanen M, *et al.* The activity of Pt/Al₂O₃ diesel oxidation catalyst after sulfur and calcium treatments [J]. **Catalysis Today**, 2010, 154(3-4): 303-307.
- [14] Beck D D, Sommers J W. Impact of sulfur on three-way catalysts: comparison of commercially produced Pd and Pt-Rh monoliths [J]. **Studies in Surf Sci Catal**, 1995, 96: 721-748.
- [15] Morlang A, Neuhausen U, Klementiev K V, *et al.* Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: structural characterisation and catalytic behaviours [J]. **Applied Catalysis B: Environmental Appl Catal B**, 2005, 60(3-4): 191-199.
- [16] Liu YX., Liu BC, Liu Y, *et al.* Improvement of catalytic performance of preferential oxidation of CO in H₂-rich gases on three-dimensionally ordered macro- and meso-porous Pt-Au/CeO₂ catalysts [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2013, 142-143: 615-625.
- [17] Wu XD, Zhang L, Weng D, *et al.* Total oxidation of propane on Pt/WO_x/Al₂O₃ catalysts by formation of metastable Pt delta+ species interacted with WO_x clusters [J]. **J hazardous materials**, 2012, 225-226: 146-154.
- [18] Zheng Y, Xiao Y, Cai G, *et al.* The effect of nickel on propane oxidation and sulfur resistance of Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂ catalyst [J]. **Catalysis Communications**, 2013, 39: 1-4.
- [19] Flouty R, Abi-Aad E, Siffert S, *et al.* Role of molybdenum against ceria sulphur poisoning in the combustion of soot particles and the oxidation of propene [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2003, 46(1): 145-153.
- [20] Sánchez Escribano V, Gallardo Amores J M, Fernández López E, *et al.* Surface and structural characterization of ZrO₂-CeO₂-supported molybdenum oxide catalysts [J]. **Materials Chemistry and Physics**, 2009, 114(2-3): 848-853.
- [21] Gutiérrez O Y, Valencia D, Fuentes G .A, *et al.* Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenz-othiophene hydrodesulfurization [J]. **Journal of Catalysis**, 2007, 249(2): 140-153.
- [22] WANG Min-wei (王敏伟), LUO Lai-tao (罗来涛), LI Feng-yi (李凤仪). The study of catalytic performance over Ni-Mo-La catalyst for CH₄ producing (镍钼镧甲烷催化剂催化性能的研究) [J]. **Journal of Nanchang University (南昌大学学报)**, 1993, 15(3-4): 63-69.
- [23] Adriane V R, Ernesto C P. The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: the limit between doping and metallization [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2014, 144: 840-845.
- [24] Meng M, Guo L H, He J J, *et al.* Support effect on the NO_x storage and sulfur-resisting performance of the NO_x trap catalysts Pt/Li/TiO₂-MO_x (M=Al, Zr, Si, Sn) [J]. **Catalysis Today**, 2011, 175(1): 72-77.

- [25] Topic M, Khumalo Z, Pineda-Vargas C A. Studies on Pt-Mo phases using analytical techniques with high resolution [J]. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, 2014, 318 Part A: 163-167.
- [26] YU Yao (喻瑶), LIN Tao (林涛), ZHANG Li-juan (张丽娟), *et al.* Preparation of titanium-zirconium mixed oxide and its catalytic performance of Pt three-way catalysts (钨钛复合氧化物的制备及用作 Pt 三效催化剂载体的性能) [J]. **Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)**, 2008, 23(1): 71-76.
- [27] LIU Hua-yan (刘华彦). Studies on NO_x removal by NO catalytic oxidation and alkali solution absorption at ambient temperature (NO 的常温催化氧化及碱液吸收脱除 NO_x 过程研究) [D]. Hangzhou (杭州): Zhejiang University (浙江大学), 2011.
- [28] Jeong D W, Potdar H S, Shim J O, *et al.* H₂ production from a single stage water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts [J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2013, 38(11): 4502-4507.
- [29] Zhang J Y, Xin Z, Meng X, *et al.* Effect of MoO₃ on the heat resistant performances of nickel based MCM-41 methanation catalysts [J]. **Fuel**, 2014, 116: 25-33.
- [30] Liu X M, Xu Y D. H₂-TPR Study on Mo/HZSM-5 catalyst for CH₄ dehydroaromatization [J]. **Chinese Journal of Catalysis**, 2006, 27(4): 319-323.
- [31] Yu J N, Yin F K, Wang S Y, *et al.* Sulfur removal property of activated-char-supported Fe-Mo sorbents for integrated cleaning of hot coal gases [J]. **Fuel**, 2013, 108: 91-98.